

METHOD FOR PRODUCING TETRAFLUOROETHYLENE/ PERFLUORO(ALKYL VINYL ETHER)-BASED COPOLYMER HAVING EXCELLENT STABILITY**Publication number:** JP2002114811**Publication date:** 2002-04-16**Inventor:** FUNAKI ATSUSHI; WASHIMI NAOKO**Applicant:** ASAHI GLASS CO LTD**Classification:**

- international: C08F2/06; C08F2/38; C08F2/42; C08F4/28; C08F14/26;
C08F214/26; C08F2/04; C08F2/38; C08F4/00;
C08F14/00; C08F214/00; (IPC1-7): C08F2/38;
C08F214/26; C08F216/14

- european: C08F14/26; C08F214/26D

Application number: JP20010146903 20010516**Priority number(s):** JP20010146903 20010516; JP20000231911 20000731**Also published as:**

EP1178058 (A1)

US6528600 (B2)

US2002016428 (A)

Report a data error he**Abstract of JP2002114811**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a tetrafluoroethylene/ perfluoro(alkyl vinyl ether)-based copolymer (PFA) having a small amount of an unstable terminal group amount contained in a molecule and excellent stability. **SOLUTION:** This method for producing a PFA comprises carrying out polymerization by adding a chain transfer agent of a 1C or 2C hydrofluorocarbon (e.g. CH₃CF₂H) and using a polymerization initiator (e.g. FCF₂CF₂CF₂COO)2) in a polymerization medium (e.g. CHFClCF₂CF₂Cl)2.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-114811

(P2002-114811A)

(43) 公開日 平成14年4月16日 (2002.4.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 8 F 2/38		C 0 8 F 2/38	4 J 0 1 1
214/26		214/26	4 J 1 0 0
216/14		216/14	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願2001-146903 (P2001-146903)	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(22) 出願日	平成13年5月16日 (2001.5.16)	(72) 発明者	船木 篤 千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式 会社内
(31) 優先権主張番号	特願2000-231911 (P2000-231911)	(72) 発明者	鷺見 直子 千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式 会社内
(32) 優先日	平成12年7月31日 (2000.7.31)	F ターム (参考)	4J011 AA05 AB02 AB04 BB04 NA04 4J100 AC26P AE39Q CA04 DA09 DA22 DA36 FA04 JA46
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 安定性に優れるテトラフルオロエチレン/パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 系共重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 分子中に含有する不安定末端基量が少なく、安定性に優れるテトラフルオロエチレン/パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 系共重合体 (PFA) の製造方法を提供する。

【解決手段】 重合媒体中 (例えば、 $\text{CHFC}_1\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}_1$) で、炭素数1又は2のハイドロフルオロカーボン (例えば、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{H}$) の連鎖移動剤の添加のもと、重合開始剤 (例えば、 $(\text{FCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO})_2$) を用いて重合することからなるPFAの製造方法。

(2)

特開2002-114811

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】重合媒体中で、連鎖移動剤の添加のもと、重合開始剤を用いて重合することからなるテトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）系共重合体の製造方法であって、連鎖移動剤が炭素数1又は2のハイドロフルオロカーボンであることを特徴とするテトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）系共重合体の製造方法。

【請求項2】前記ハイドロフルオロカーボンが、分子中の水素原子数／フッ素原子数のモル比が1/2～5/1である請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】重合開始剤が、 $(X(CF_2)_nCOO)_2$ で表されるジアルキルパーオキシドである請求項1又は2に記載の製造方法。（ただし、Xは水素原子、フッ素原子又は塩素原子を、nは1～10の整数を表す。）

【請求項4】重合媒体が、炭素数3～10のパーフルオロカーボン、炭素数3～10のハイドロフルオロカーボン及び炭素数3～10のハイドロクロロフルオロカーボンからなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項1、2又は3に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、安定性に優れるテトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）系共重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】テトラフルオロエチレン（以下、TFEという。）／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（以下、PAVEという。）系共重合体（以下、PFAという。）は、熔融成形可能なフッ素樹脂として知られており、チューブ、パイプ、継手、容器などの成形品、電線被覆、コーティング、ライニングなどの材料として幅広く用いられている。

【0003】PFAが、半導体用途の薬液の容器や配管、継手に用いられる場合には、PFAよりフッ素イオンが溶出したり、薬液によりクラックが発生する等の問題があった。このような用途には、フッ素イオンの溶出低減や薬液クラック性改良のため、フッ素ガスで処理

（以下、フッ素化という。）して分子中の不安定な末端基を安定な末端基に変換し、安定化したPFAが用いられている。フッ素化で安定化したPFAは、従来の不安定な末端基を有したPFAと比較して、射出成形時に不安定な末端基が分解してフッ酸が生じ金型を腐食させる等の問題もなく、成形上も利点を有する。しかし、フッ素化で安定化したPFAの製造には、フッ素ガス処理設備が必要であり、かつ製造工程も煩雑になる問題があった。PFA中の末端基としては、以下のものが考えられる。

【0004】溶液重合又は懸濁重合でPFAを製造する場合、重合開始剤に由来する末端基が多くなる。PFAの製造では、重合開始剤としては、 $(X(CF_2)_nCO$

$O)_2$ （Xは水素原子、フッ素原子又は塩素原子を、nは1～10の整数を表す。）等のフッ素系重合開始剤が好ましい。その結果、重合開始剤に由来する末端基は、 $X(CF_2)_n$ 基等の安定な末端基となる。

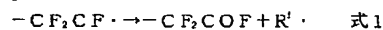
【0005】一方、フッ素イオンの溶出や薬液クラック性の原因となるPFA中の不安定な末端基の由来は、次の3種類が考えられる。

【0006】（1）連鎖移動剤に由来する末端基。

【0007】（2）特公平4-83号公報に記載され、式1で示す、TFEとPAVEの共重合過程における成長ラジカルにPAVEが付加した時に生成するラジカルの転位反応によって生成する-COF末端基（ただし、R'はパーフルオロアルキル基を表す。）。

【0008】

【化1】



【0009】（3）-COF基が加水分解した-COOH末端基。

これらの中で、連鎖移動剤由来の不安定な末端基の数が多。この連鎖移動剤由来の末端基は、用いる連鎖移動剤の種類によって異なる。米国特許3,642,742号明細書には、連鎖移動剤としてシクロヘキサジ及びメタノールを使用した例が記載されている。シクロヘキサジでは、末端基としてシクロヘキシル基が、メタノールでは-CH₂OH基が生成するが、いずれの連鎖移動剤を用いた場合にも生成したPFAの熱安定性が低かった。連鎖移動剤としてメタンを用いると末端基として-CH₃基が生成する。-CH₃基は、-CH₂OH基、-COF基及びCOOH基等に比較して、PFAの安定性が向上する。しかし、それでも半導体用途では安定性が十分でなく、安定化のためにはフッ素化によって-CH₃基を-CF₃基に変換する必要があった。したがって、フッ素ガスによる処理工程を必要としない、安定なPFAの製造方法の開発が要請されていた。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、安定性に優れるPFAの製造方法の提供を目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、重合媒体中で、連鎖移動剤の添加のもと、重合開始剤を用いて重合することからなるPFAの製造方法であって、連鎖移動剤が炭素数1又は2のハイドロフルオロカーボンであることを特徴とするPFAの製造方法を提供する。本発明のPFAの製造方法において、重合方法としては、懸濁重合、溶液重合、乳化重合、塊状重合など公知の重合方法が限定なく採用される。特に、溶液重合又は懸濁重合が好ましい。

【0012】本発明のPFAの製造方法において、モノ

マーであるTFEとPAVEが共重合される。PAVEとしては、 $CF_2=CFOR'$ で表されるモノマーが用いられる。R'はパーフルオロアルキル基であり、好ましくは炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のパーフルオロアルキル基であり、より好ましくは直鎖状のパーフルオロアルキル基であり、さらに好ましくはパーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基又はパーフルオロn-プロピル基である。本発明において、TFEとPAVEに加えて、その他のモノマーを少量共重合してもよい。その他のモノマーとしては、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンなどのTFEを除く含フッ素オレフィン類が挙げられる。本発明において、PFA中のTFEの重合単位とPAVEの重合単位の含有割合は、TFEの重合単位/PAVEの重合単位=99.5/0.5～95/5（モル比）が好ましい。これより少ないと成形性や耐ストレスクラック性が低下し、これより多いと機械特性が低下する。より好ましくは、TFEの重合単位/PAVEの重合単位=99/1～97/3（モル比）である。その他のモノマーの重合単位の含有量は、TFEの重合単位とPAVEの重合単位の合計モル数に対して、0～10モル%が好ましく、1～8モル%がより好ましい。

【0013】本発明における重合媒体としては、連鎖移動係数が小さい含フッ素有機媒体が好ましい。特に、炭素数3～10のパーフルオロカーボン、炭素数3～10のハイドロフルオロカーボン又は炭素数3～10のハイドロクロフルオロカーボンからなる群から選ばれる少なくとも一種である重合媒体が好ましい。パーフルオロカーボンとしては、直鎖状、分岐状又は環状の構造の飽和パーフルオロカーボン（ただし、分子中にエーテル性酸素原子を含んでもよい）が好ましい。具体例としては、パーフルオロシクロブタン、パーフルオロヘキサン、パーフルオロ（ジプロピルエーテル）、パーフルオロシクロヘキサン、パーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）等が挙げられる。

【0014】ハイドロフルオロカーボンとしては、直鎖状、分岐状又は環状の構造で、分子中のフッ素原子の数が水素原子よりも多い飽和ハイドロフルオロカーボン（ただし、分子中にエーテル性酸素原子を含んでもよい）が好ましい。具体例としては、 $CH_3OC_2F_5$ 、 $C_4H_9OC_2F_5$ 、 $C_5F_{11}H_2$ 、 $C_6F_{13}H$ 、 $C_6F_{12}H_2$ 等が挙げられる。ハイドロクロフルオロカーボンとしては、直鎖状、分岐状又は環状の構造で、水素原子数が3個以下のハイドロクロフルオロカーボン（ただし、分子中にエーテル性酸素原子を含んでもよい）が好ましい。具体例としては、 $CHClFCF_2CF_2Cl$ などが挙げられる。重合媒体の使用量は、重合槽容積に対して体積%で10～90%が好ましく、さらに30～70%が好ましくい。

【0015】本発明における連鎖移動剤としては、炭素

数1又は2のハイドロフルオロカーボン類が用いられる。分子中の水素原子数/フッ素原子数のモル比が1/2～5/1であるハイドロフルオロカーボンが好ましい。具体例としては、 CF_2H_2 、 CFH_3 、 CFH_2CH_3 、 CF_2HCH_3 、 CFH_2CFH_2 、 CF_2HCFH_2 、 CF_3CH_3 、 CF_3CFH_2 等が挙げられる。さらに、連鎖移動性を考慮すると、分子中にフッ素原子数以上の数の水素原子を有するハイドロフルオロカーボンが好ましい。これらの連鎖移動剤の使用により、安定性に優れたPFAが生成する。連鎖移動剤の使用量は、重合浴媒量に対して0.1～50質量%が好ましく、さらに1～40質量%が好ましい。

【0016】本発明における重合開始剤としては、フルオロカーボン系ジアルキルパーオキシド類が、安定末端基を有するPFAを生成するので好ましい。特に、 $(X(CF_2)_nCOO)_2$ （ここで、Xは水素原子、フッ素原子、塩素原子で、nは1～10の整数を表す。）で表されるジアルキルパーオキシドが好ましい。これらの重合開始剤を用いることにより、安定性に優れたPFAが生成する。該ジアルキルパーオキシドの具体例としては、 $(CF_3COO)_2$ 、 $(CF_3CF_2COO)_2$ 、 $(CF_3CF_2CF_2COO)_2$ 、 $(HCF_2CF_2COO)_2$ 、 $(HCF_2CF_2CF_2COO)_2$ 、 $(ClCF_2CF_2COO)_2$ 、 $(ClCF_2CF_2CF_2COO)_2$ 等が挙げられる。重合開始剤の使用量は、後仕込みのTFEに対して、質量%で0.01～1%が好ましく、さらに0.01～0.5%が好ましい。

【0017】本発明における重合温度は20～75℃が好ましい。これより高温では生成する-COF末端基数が増加し、これより低温では開始剤の分解速度が遅くなる。特に好ましくは30～60℃である。

【0018】本発明における重合圧力は、0.7～10MPaが好ましい。重合圧力があまりに低いとPFA中の-COF末端基の含有量が増大し、重合圧力があまりに高いと製造設備上好ましくない。より好ましくは0.8～5MPa、最も好ましくは1～3MPaが採用される。本発明の製造方法で製造されるPFAは、380℃における見掛熔融粘度が $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5 Pa \cdot s$ が好ましい。見掛熔融粘度が低すぎると表面荒れを生起するなど成形性が低下し、見掛熔融粘度が高すぎると機械特性や耐熱性が低下する。好ましくは、 $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4 Pa \cdot s$ が採用される。

【0019】本発明の製造方法で製造されるPFAは、射出成形、押出成形、トランスファー成形、回転成形、静電粉体塗装等の方法で成形される。本発明の製造方法で製造されるPFAは、特に半導体製造設備関連で使用されるチューブ、ホース、容器、継手等への適用性に優れる。また、半導体製造設備関連以外にも化学プラント設備部品や配管、タンクライニング、OA機器等の射出成形部品やコピーロール等への適用性にも優れる。

(4)

特開2002-114811

5

6

【0020】

【実施例】例1及び2が実施例であり、例3が比較例である。PFAの不安定末端基数の測定方法、PFA中のパーフルオロ（*n*-プロピルビニルエーテル）（以下、PPVEという。）の重合単位の含有量の測定方法及び見掛溶融粘度及び溶出フッ素イオン量の測定方法は下記に従った。

PFA中の不安定末端基数：分析機器としてフーリエ変換赤外分光計を使用する以外は、特公平7-30134号公報11頁43行～13頁37行の記載に従って算出した。

PFA中のPPVEの重合単位の含有量：特公平7-30134号公報13頁47行～14頁24行の記載に従い、赤外分光分析によって10.07 μ mおける吸光度と4.25 μ mおける吸光度の比から算出した。

【0021】見掛溶融粘度（Pa \cdot s）：フローテスター（島津製作所製）を用いて380 $^{\circ}$ C、荷重69Nで、直径2.1mm、長さ8mmのオリフィス中に押し込まれるPFAの押し出し速度（cm³/s）を測定し、その測定値で40.93を割った値として計算される。

溶出フッ素イオン量：水/メタノール/全イオン強度調整剤（チサブ11、東亜電波社製）=1/1/2（質量比）の液20mL中にペレット状の試料10gを入れ室温で24時間放置した後、イオンメーター（東亜電波社製IM-40S）でフッ素イオン濃度を測定し求めた。

【0022】加熱発生フッ素イオン量：試料0.35gをIRイメージ炉に入れ、キャリアガスとして150mL/分の空気を流し、室温より2分で390 $^{\circ}$ Cまで昇温し、20分間390 $^{\circ}$ Cに保持し、発生したガスを0.1mol/LのNaOH水溶液の1000mLにトラップし、フッ素イオン電極によりフッ素イオン量を測定した。単位は、PFAの1g当たりのフッ素イオンの量（mg）である。

【0023】【例1】1Lの攪拌機付き圧力容器に、脱塩水の437g、CHFC1CF₂CF₂C1の272g、PPVEの20g、CH₃CF₂Hの75gを仕込み、50 $^{\circ}$ Cの内温で、TFEを圧力が1.35MPaになるまで仕込んだ。ついで開始剤溶液である（FCF₂CF₂CF₂COO）₂の1質量%溶液（溶媒：CHFC1CF₂CF₂C1）の1mLを仕込み、重合を開始させた。重合中に開始剤溶液は断続的に仕込み、合計13mLを仕込んだ。重合の進行にともない、圧力が低下するので、圧力が一定になるようにTFEを連続的に後仕込みした。後仕込みのTFE量が120gになったところで内温を室温まで冷却し、未反応TFEを空放し、圧力

容器を開放した。

【0024】圧力容器の内容物をガラスフィルタで濾過してPFAをスラリー状態で得た。得られたスラリーを120 $^{\circ}$ Cで8時間乾燥して、白色のPFAの119gを得た。得られたPFA中のPPVEの重合単位の含有量は1.45モル%、見掛溶融粘度は8500Pa \cdot sであった。このPFAには不安定末端基の-COF基及び-COOH基は共に検出されなかった。溶出フッ素イオン濃度は0.5ppm、加熱発生フッ素イオン量は2.2mg/g、であった。

【0025】【例2】CH₃CF₂HのかわりにCH₃F₂の51gを仕込み、PPVEの17gを仕込んだ以外は例1と同様に重合して、PFAの115gを得た。得られたPFA中のPPVEの重合単位の含有量は1.86モル%、見掛溶融粘度は16400Pa \cdot sであった。このPFAには不安定末端基の-COF基及び-COOH基は共に検出されなかった。溶出フッ素イオン濃度は0.4ppm、加熱発生フッ素イオン量は1.7mg/g、であった。

【0026】【例3】CH₃CF₂HのかわりにCF₃CH₂Fの600gを仕込み、PPVEの23g、CHC1CF₂CF₂CFC1の341g、脱塩水の351gを仕込んだ以外は例1と同様に重合して、PFAの124gを得た。得られたPFA中のPPVEの重合単位の含有量は1.86モル%、見掛溶融粘度は3790Pa \cdot sであった。このPFAには不安定末端基の-COF基及び-COOH基は共に検出されなかった。溶出フッ素イオン濃度は0.5ppm、加熱発生フッ素イオン量は1.6mg/g、であった。

【0027】【例4】CH₃CF₂Hのかわりにメタンの2.0gを仕込み、PPVEの5.5gを仕込み、重合圧力を0.4MPaとし、後仕込みTFE量を40gとした以外は例1と同様に重合して、PFAの42gを得た。得られたPFA中のPPVEの重合単位の含有量は1.45モル%、見掛溶融粘度は8500Pa \cdot sであった。このPFAには不安定末端基の-COF基及び-COOH基は共に検出されなかった。溶出フッ素イオン濃度は1.4ppm、加熱発生フッ素イオン量は3.3mg/g、であった。

【0028】

【発明の効果】本発明の製造方法で製造したPFAは、不安定末端基の含有量が少なく、熱安定性や耐薬液クラック性に優れる。また、溶出フッ素イオン及び加熱発生フッ素イオン量が少なく、半導体製造設備等の部品への適用性に優れる。